



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 8 年 1 1 月 1 7 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 0 年 特 許 願 第 3 4 2 3 0 8 号

出 願 人

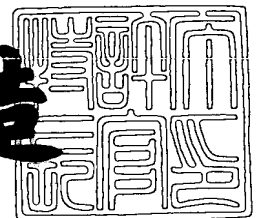
Applicant (s):

日石三菱株式会社

2 0 0 1 年 4 月 1 3 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 1 - 3 0 3 0 6 5 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 NOC10-090

【提出日】 平成10年11月17日

【あて先】 特許庁 長官殿

【国際特許分類】 C10L 1/22

【発明の名称】 筒内直接噴射式ガソリンエンジン用ガソリン組成物

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

【氏名】 土師 勝彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

【氏名】 長尾 正基

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

【氏名】 秋本 淳

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

【氏名】 吉田 正寛

【特許出願人】

【識別番号】 000004444

【住所又は居所】 東京都港区西新橋一丁目 3 番 1 2 号

【氏名又は名称】 日本石油株式会社

【代表者】 大澤 秀次郎

【代理人】

【識別番号】 100103285

【住所又は居所】 東京都港区西新橋一丁目 3 番 1 2 号 日本石油株式会社
開発部

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 順之

【電話番号】 03-3502-9174

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 化学式等を作成した書面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723863

【書類名】 明細書

【発明の名称】 筒内直接噴射式ガソリンエンジン用ガソリン組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリブテニルアミン系化合物を含有する筒内直接噴射式ガソリンエンジン用ガソリン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、筒内直接噴射式ガソリンエンジン用ガソリン組成物に関し、特に筒内直接噴射式ガソリンエンジンの燃焼室内の清浄性に優れたガソリン組成物に関する。

【0002】

【従来技術】

省資源及び地球温暖化抑制の観点から世界的に化石燃料の使用を減らすことが求められており、ガソリン自動車に対しては燃費の向上が最大の課題となっている。一方、都市部ではNO_xなどの汚染物質が環境基準を達成していない地域もあり、ガソリン自動車に対してもさらなる汚染物質の低減が求められている。このような要求に対しガソリン自動車では燃費の向上及び排出ガス中環境汚染物質の低減を同時に行うためには、筒内直接噴射式ガソリンエンジンが最も有力であると考えられている。

【0003】

従来のガソリンエンジンは吸気ポート内にガソリンを噴射することで、ガソリンと空気の均一予混合気を形成していた。一方筒内直接噴射式ガソリンエンジンはディーゼルエンジンのように燃焼室内に直接ガソリンを噴射する。これにより点火プラグ近傍は濃い混合気であるが燃焼室全体では超希薄となる成層混合気の形成を可能としている。このような成層混合気を形成することで超希薄状態での燃焼（成層燃焼）を可能とし、ディーゼルエンジンレベルまで燃費を向上することが可能となる。また燃焼室内に直接ガソリンを噴射するため、従来のエンジンで起きたようなガソリンの蒸発遅れがなくなり、より精度の高い燃料噴射量制御

を可能とする。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、筒内直接噴射式ガソリンエンジンでは燃焼室内にガソリンを噴射するため、従来のガソリンエンジンとは異なる新たな問題が発生する可能性がある。その一つに燃焼室内、特にキャビティ内に堆積するデポジットがある。筒内直接噴射式ガソリンエンジンに特徴的な成層燃焼では、ピストンの上昇中にピストンのキャビティ内に燃料を噴霧し、跳ね返った燃料が点火プラグ近傍に濃い混合気を形成し燃焼する。この際、ピストンのキャビティ内にデポジットが堆積すると、噴霧された燃料の一部がデポジットに吸着し、点火プラグ近傍の燃料が少なくなったり、到達時間が遅れたりするため、空気／燃料比が乱れ、これに原因して運転性に影響を及ぼしたり、排出ガスが悪化したり、スモークが発生したりする。

【0005】

本発明は、このような状況を鑑み、筒内直接噴射式ガソリンエンジンにおける燃焼室内、特にキャビティ内の清浄性に優れたガソリン組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、ポリブテニルアミン系化合物が、筒内直接噴射式ガソリンエンジンにおける燃焼室内、特にキャビティ内の清浄性に優れていることを見出した。

【0007】

すなわち、本発明に係る燃料油組成物は、ポリブテニルアミン系化合物を含有するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の内容をさらに詳細に説明する。

【0009】

本発明のポリブテニルアミン系化合物は、*n*-ブテン、2-ブテンおよびイソブテンの中から選ばれた少なくとも1種を重合させたポリブテン化合物の末端をアミンで修飾した化合物である。

【0010】

本発明のポリブテニルアミン系化合物を構成する重合部分としては、*n*-ブテン、2-ブテンおよびイソブテンの中から選ばれた1種のみを用いた単独重合体でもよく、2種以上を用いた共重合体であっても良い。共重合体としては、ランダム共重合体であっても、交互重合体であっても、ブロック共重合体であっても良い。

【0011】

本発明においては、*n*-ブテン、2-ブテンおよびイソブテンの何れもが使用可能であるが、より清浄性に優れることから、イソブテンを用いることが好ましい。

【0012】

なお、本発明でいうポリブテニルアミン系化合物の重合部分は、*n*-ブテン、2-ブテン、イソブテンを原料としこれを重合させて得られるものであるが、その性能を損なわない範囲において、*n*-ブテン、2-ブテンおよびイソブテン以外のオレフィン、例えばエチレンやプロピレン等が原料中に含まれていても良い。

【0013】

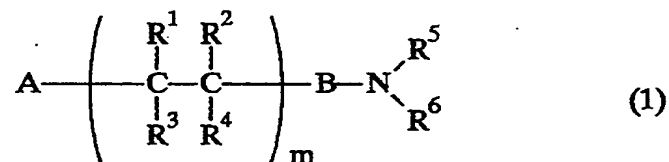
また、ポリブテニルアミン系化合物を構成するアミン部分の窒素原子には、水素原子の他、炭化水素基、アルカノール基等の含酸素基、アミノアルキル基等の含窒素基などが結合していてもよい。

【0014】

本発明のポリブテニルアミン系化合物は、具体的には例えば、下記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。

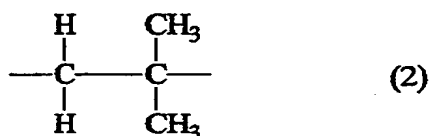
【0015】

【化 1】

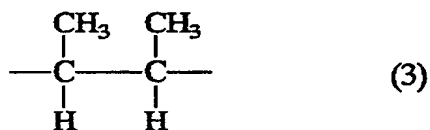


(上記式(1)において、Aは、n-ブチル基、sec-ブチル基またはtert-ブチル基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、水素原子、メチル基またはエチル基を示し、かつ R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の合計炭素数が2であり、Bは下記式(2)～(7)の何れかで表される基を示し、 R^5 および R^6 はそれぞれ別個に水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～8のアルカノール基または下記一般式(8)で表される基を示し、mは1～100の整数を示す。)

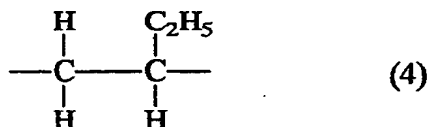
【化 2】



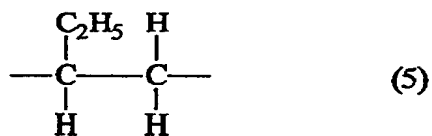
【化 3】



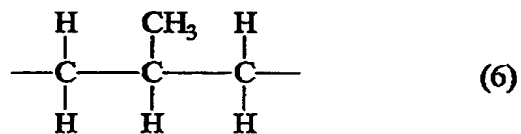
【化 4】



【化 5】



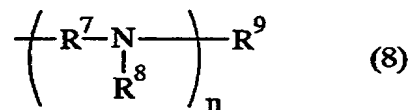
【化 6】



【化 7】



【化 8】



(上記一般式(8)において、 R^7 は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 R^8 は水素または炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^9 は水素または炭素数1～10の炭化水素基を、 n は1～5の整数を示す。)

【0016】

上記一般式(1)において、 A は n -ブチル基、 sec -ブチル基または $tert$ -ブチル基を示すが、より清浄性に優れることから $tert$ -ブチル基であ

ることが好ましい。

【0017】

また、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、水素原子、メチル基またはエチル基を示す。そして、この R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の合計炭素数は2である。

【0018】

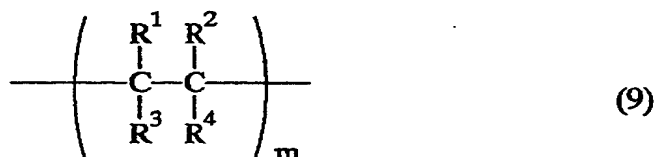
本発明においては、より清浄性に優れることから R^1 および R^3 が水素原子であり、かつ R^2 および R^4 がメチル基である場合、または R^1 および R^3 がメチル基であり、かつ R^2 および R^4 が水素原子である場合が好ましい。

【0019】

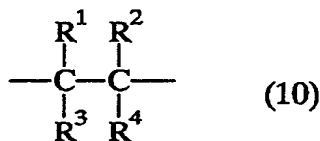
なお、下記式(9)で表される基は、下記式(10)で表される基を構成単位とする、一般式(1)で表されるポリブテニルアミン系化合物の重合骨格を示すものである。

【0020】

【化9】



【化10】



(上記式(9)および(10)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および m は、一般式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および m と同一の基、整数を示す。)

【0021】

上記式(1)および(9)において、上記式(10)で表される m 個の基は同

一分子中で同じでも異なってもよい。つまり、上記式(1)で表される化合物および上記式(9)で表される基は、単独重合体であっても、共重合体であっても良い。共重合体としては、ランダム共重合体であっても、交互重合体であっても、ブロック共重合体であっても良い。

【0022】

Bは上記式(2)～(7)の何れかで表される基を示すが、より清浄性に優れることから式(2)または式(6)で表される基であることが好ましく、式(6)で表される基であることがより好ましい。

【0023】

また、 R^5 および R^6 はそれぞれ別個に水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～8のアルカノール基または上記一般式(8)で表される基を示す。

【0024】

ここでいう炭素数1～10の炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖状または分枝状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状または分枝状のアルケニル基、炭素数5～10のシクロアルキル基またはアルキルシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基またはアルキルアリール基、炭素数7～10のアリールアルキル基が挙げられる。

【0025】

炭素数1～10のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、直鎖または分枝ペンチル基、直鎖または分枝ヘキシル基、直鎖または分枝ヘプチル基、直鎖または分枝オクチル基、直鎖または分枝ノニル基、直鎖または分枝デシル基などが挙げられる。

【0026】

炭素数2～10のアルケニル基としては、具体的には例えば、エテニル基、*n*-プロペニル基、イソプロペニル基、*n*-ブテニル基、イソブテニル基、*sec*-ブテニル基、*tert*-ブテニル基、直鎖または分枝ペンテニル基、直鎖または分枝ヘキセニル基、直鎖または分枝ヘプテニル基、直鎖または分枝オクテニル基、直鎖または分枝ノネニル基、直鎖または分枝デセニル基などが挙げられる。

【0027】

炭素数 5～10 のシクロアルキル基またはアルキルシクロアルキル基としては、具体的には例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、エチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、直鎖または分枝プロピルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、エチルメチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、トリメチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、ジエチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、エチルジメチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、直鎖または分枝プロピルメチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、直鎖または分枝プロピルエチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、メチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、ジメチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、エチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、直鎖または分枝プロピルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、エチルメチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、トリメチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、ジエチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、エチルジメチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、直鎖または分枝プロピルメチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、メチルシクロヘプチル基（すべての置換異性体を含む）、ジメチルシクロヘプチル基（すべての置換異性体を含む）、エチルシクロヘプチル基（すべての置換異性体を含む）、直鎖または分枝プロピルシクロヘプチル基（すべての置換異性体を含む）、エチルメチルシクロヘプチル基（すべての置換異性体を含む）、トリメチルシクロヘプチル基（すべての置換異性体を含む）などが挙げられる。

【0028】

炭素数 6～10 のアリール基またはアルキルアリール基としては、フェニル基、トリル基（すべての置換異性体を含む）、キシリル基（すべての置換異性体を含む）、エチルフェニル基（すべての置換異性体を含む）、直鎖または分枝プロピルフェニル基（すべての置換異性体を含む）、エチルメチルフェニル基（すべ

ての置換異性体を含む)、トリメチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、直鎖または分枝ブチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、直鎖または分枝プロピルメチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ジエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、エチルジメチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、テトラメチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)などが挙げられる。

【0029】

炭素数7~10のアルキルアリアル基としては、具体的には例えば、ベンジル基、メチルベンジル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルベンジル基(すべての置換異性体を含む)、フェネチル基、メチルフェネチル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルフェネチル基(すべての置換異性体を含む)などが挙げられる。

【0030】

また、炭素数1~10のアルカノール基としては、具体的には例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、直鎖または分枝ヒドロキシプロピル基、直鎖または分枝ヒドロキシブチル基、直鎖または分枝ヒドロキシペンチル基、直鎖または分枝ヒドロキシヘキシル基、直鎖または分枝ヒドロキシヘプチル基、直鎖または分枝ヒドロキシオクチル基、直鎖または分枝ヒドロキシノニル基、直鎖または分枝ヒドロキシデシル基等が挙げられる。

【0031】

また、 R^5 および R^6 は、上記一般式(8)で表される基であってもよい。一般式(8)において、 R^7 は炭素数1~4のアルキレン基を示すが、このようなアルキレン基としては、具体的には例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基(1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基)、トリメチレン基、ブチレン基(1-エチルエチレン基、2-エチルエチレン基)、1,2-ジメチルエチレン基、2,2-ジメチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、3-メチルトリメチレン基、テトラメチレン基などが挙げられる。さらに R^7 としては、より清浄性に優れることから、炭素数1~3のアルキレン基、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基(1-メチルエチレ

ン基、2-メチルエチレン基) またはトリメチレン基が最も好ましい。

【0032】

一般式(8)における R^8 は、水素、炭素数1~4のアルキル基を示す。炭素数1~4のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられる。これらの中でも R^8 としては、より清浄性に優れることから水素原子または炭素数1~3のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基またはエチル基であることがより好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

【0033】

一般式(8)における R^9 は、水素または炭素数1~10の炭化水素基を示している。ここでいう炭素数1~10の炭化水素基としては、 R^1 について先に説明したものが挙げられる。

【0034】

これらの中でも R^9 としては、より清浄性に優れることから水素原子または炭素数1~3のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基またはエチル基であることがより好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

【0035】

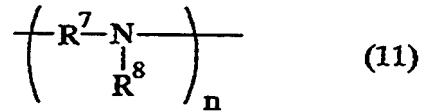
一般式(8)における n は1~5であるが、より清浄性に優れることから、好ましくは1~3、より好ましくは1~2の整数、最も好ましくは1である。

【0036】

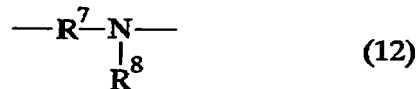
また、一般式(8)で表される基に含まれるところの下記の一般式(11)で表される基は、下記一般式(12)で表される構成単位を1~5個、好ましくは1~3個、より好ましくは1~2個、最も好ましくは1個有している。

【0037】

【化 1 1】



【化 1 2】



(一般式 (1 1) および (1 2) における R⁷、R⁸ および n は、一般式 (8) における R⁷、R⁸ および n と同一の基、整数を示す。)

【0038】

従って、一般式 (1 1) で表される基は、一般式 (1 2) で表される構成単位が以下のように結合にして得られた基を表す。

【0039】

- ①一般式 (1 2) で表される 1 種の構成単位を結合させたもの
- ②一般式 (1 2) に含まれる 2 種以上の異なる構成単位を、ランダムに結合させたもの、交互に結合させたものまたはブロック結合させたもの

【0040】

R⁵ および R⁶ としては、より清浄性に優れることから、上記した中でも水素原子または一般式 (8) で表される基であることが好ましい。

【0041】

また、一般式 (1) における m は 1 ~ 100 の整数を示す。m はガソリン中への分散性保持、清浄性保持の点から、1 以上であることが必要であり、5 以上が好ましく、10 以上がより好ましい。また、粘度上昇によるバルブスティックや熱分解性悪化による燃焼室デポジットへの影響の点から、100 以下であることが必要であり、50 以下が好ましく、40 以下がより好ましい。

【0042】

本発明のポリブテニルアミン系化合物としては、一般式 (1) で表される 1 種

のみの化合物を単独で用いてもよく、構造の異なる2種以上の化合物の混合物を用いてもよい。

【0043】

また、本発明のポリブテニルアミン系化合物の数平均分子量については何ら制限はないが、ガソリン中への分散性保持、清浄性保持の点から、200以上であることが好ましく、400以上であることがより好ましく、700以上であることがさらに好ましい。また、粘度上昇によるバルブスティックや熱分解性悪化による燃焼室デポジットへの影響の点から、6000以下であることが好ましく、3000以下であることがより好ましく、2400以下であることがさらに好ましい。

【0044】

本発明のガソリン組成物における、ポリブテニルアミン系化合物の含有量については何ら制限はないが、通常はガソリン組成物全量基準で、0.001～10質量%となるように選ばれる。筒内直接噴射式ガソリンエンジンにおける燃焼室内、特にキャビティ内の清浄性を向上させるためには、含有量の下限値が0.001質量%、好ましくは0.003質量%、より好ましくは0.005質量%、さらに好ましくは0.01質量%、最も好ましくは0.015質量%であることが望ましい。また、燃料油の諸性能に悪影響を及ぼさない、それ以上添加しても効果の向上が期待できないなどの点から、含有量の上限值が10質量%、好ましくは5質量%、より好ましくは4質量%、最も好ましくは3質量%であることが望ましい。

【0045】

本発明のガソリン組成物は、ベースガソリンにポリブテニルアミン系化合物、必要に応じてその他のガソリン添加剤を配合して得られるものである。

【0046】

上記ベースガソリンは、任意の方法で製造することができる。この際用いられるガソリン基材としては、具体的には例えば、任意の性状を有する、原油を常圧蒸留して得られる軽質ナフサ；接触分解法、水素化分解法などで得られる分解ガソリン；接触改質法で得られる改質ガソリン；オレフィンの重合によって得られ

る重合ガソリン；イソブタンなどの炭化水素に低級オレフィンを付加（アルキル化）することによって得られるアルキレート；軽質ナフサを異性化装置でイソパラフィンに転化して得られる異性化ガソリン；脱n-パラフィン油；ブタン；芳香族炭化水素化合物；プロピレンを二量化し、続いてこれを水素化して得られるパラフィン留分などが挙げられる。

【0047】

典型的な配合例を示すと、無鉛ガソリンは、例えば

- (1) 改質ガソリン：0～70容量%
- (2) 改質ガソリンの軽質留分（沸点範囲：25～120℃程度）：0～35容量%
- (3) 改質ガソリンの重質留分（沸点範囲：110℃～200℃程度）：0～45容量%
- (4) 分解ガソリン：0～50容量%
- (5) 分解ガソリンの軽質留分（沸点範囲：25～90℃程度）：0～45容量%
- (6) 分解ガソリンの重質留分（沸点範囲：90～200℃程度）：0～40容量%
- (7) アルキレート：0～40容量%
- (8) プロピレンを二量化し、続いてこれを水素化して得られるパラフィン留分：0～30容量%
- (9) 異性化ガソリン：0～30容量%
- (10) MTBE：0～15容量%
- (11) 軽質ナフサ：0～20容量%
- (12) ブタン：0～10容量%

を調合することによって得ることができる。

【0048】

また、ベースガソリンを製造するにあたっては、ベンゼンの含有量を低減させる必要がある場合がある。その際のベンゼンの低減方法は任意であるが、特にベンゼンは改質ガソリン中に多く含まれていることから、改質ガソリンの配合割合

を少なくすること、および

(1) 改質ガソリンを蒸留してベンゼン留分を除去する

(2) 改質ガソリン中のベンゼンをスルホラン等の溶剤を用いて抽出する

(3) 改質ガソリン中のベンゼンを他の化合物に転化する

(A) ベンゼンを水素化しシクロヘキサン、メチルシクロペンタン等に転化する

(B) ベンゼンおよび炭素数 9 以上の芳香族炭化水素化合物とを反応させ、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等に転化する

(C) ベンゼンを低級オレフィン（エチレン、プロピレン等）または低級アルコール（メタノール、エタノール等）を用いてアルキル化する

(4) 接触改質装置の原料として、炭素数 6 の炭化水素化合物を蒸留して除去した脱硫重質ナフサを用いる

(5) 接触改質装置の運転条件を変更する

などの方法によって、改質ガソリン中のベンゼン濃度を低下させる処理を行い、これをガソリン基材として用いることなどが、好適なものとして挙げられる。

【0049】

また、その他のガソリン添加剤としては、具体的には例えばポリエーテルアミン系化合物などの一般式 (1) で表される含窒素化合物以外の清浄分散剤；フェノール系、アミン系などの酸化防止剤；シッフ型化合物やチオアミド型化合物などの金属不活性化剤；有機リン系化合物などの表面着火防止剤；多価アルコールおよびそのエーテルなどの氷結防止剤；有機酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、高級アルコール硫酸エステルなどの助燃剤；アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などの帯電防止剤；アゾ染料などの着色剤；アルケニルコハク酸エステルなどのさび止め剤；キリザニン、クマリンなどの識別剤；天然精油合成香料などの着臭剤等が挙げられる。これらの添加剤は、1 種または 2 種以上を添加することができ、その合計添加量はガソリン組成物全量基準で 0.1 質量%以下とすることが好ましい。

【0050】

また、本発明のガソリン組成物の性状、組成については、特に規定されるもの

ではない。しかしながら、通常、JIS K 2254「石油製品—蒸留試験方法」によって測定される蒸留性状が、下記を満たすことが望ましい。

【0051】

10容量%留出温度 (T_{10}) : 35~55℃

30容量%留出温度 (T_{30}) : 55~75℃

50容量%留出温度 (T_{50}) : 75~100℃

70容量%留出温度 (T_{70}) : 100~130℃

90容量%留出温度 (T_{90}) : 110~160℃

蒸留終点 : 130~210℃

【0052】

T_{10} の下限値は35℃、好ましくは40℃であることが望ましい。35℃に満たない場合はインジェクタ内でガソリンコーキングを生じる可能性がある。一方、 T_{10} の上限値は55℃、好ましくは50℃、より好ましくは48℃であることが望ましい。55℃を超える場合には、低温始動性に不具合を生じる可能性がある。

【0053】

T_{30} の下限値は55℃、好ましくは60℃であることが望ましい。55℃に満たない場合は高温運転性に不具合を生じたりインジェクタ内でガソリンのコーキングを生じたりする可能性がある。一方、 T_{30} の上限値は75℃、好ましくは70℃、より好ましくは68℃であることが望ましい。75℃を超える場合には、低温運転性に不具合を生じる可能性がある。

【0054】

T_{50} の下限値は75℃、好ましくは80℃であることが望ましい。75℃に満たない場合は高温運転性に不具合を生じる可能性がある。一方、 T_{50} の上限値は100℃、好ましくは95℃、より好ましくは93℃であることが望ましい。100℃を超える場合には、低温および常温運転性に不具合を生じる可能性がある。

【0055】

T_{70} の下限値は100℃であることが望ましい。一方、 T_{70} の上限値は130

℃、好ましくは125℃、より好ましくは123℃、最も好ましくは120℃であることが望ましい。130℃を越える場合は低温および常温運転性に不具合を生じる可能性がある。

【0056】

T_{90} の下限値は110℃、好ましくは120℃であることが望ましい。一方、 T_{90} の上限値は、低温および常温運転性の点から、またエンジンオイルのガソリンによる希釈を低減させ、排出ガスの増加、エンジンオイルの劣化およびスラッジの発生を防止することができるなどの点から、160℃、好ましくは150℃、より好ましくは140℃であることが望ましい。

【0057】

蒸留終点の下限値は130℃であることが望ましい。一方、蒸留終点の上限値は、210℃、好ましくは200℃、より好ましくは195℃、最も好ましくは190℃であることが望ましい。終点が210℃を越える場合は常温運転性に不具合を生じる可能性がある。

【0058】

また、本発明のガソリン組成物の蒸気圧にはなんら制限はないが、インジェクタ内でのガソリンコーキングの不具合が生じず、またエバポエミッションの量が抑えられることから、蒸気圧が70kPa以下、好ましくは65kPa以下、より好ましくは60kPa以下、最も好ましくは55kPa以下であることが望ましい。ここで言う蒸気圧とは、JIS K 2258「原油及び燃料油蒸気圧試験方法（リード法）」により測定される蒸気圧（リード蒸気圧（RVP））を意味する。

【0059】

本発明のガソリン組成物の密度（15℃）にはなんら制限はないが、0.73～0.77g/cm³であることが望ましい。密度の下限値は0.73g/cm³、好ましくは0.735g/cm³であり、0.73g/cm³に満たない場合は燃費が悪化する可能性がある。一方、密度の上限値は0.77g/cm³、好ましくは0.76g/cm³であり、0.77g/cm³を超える場合は加速性の悪化やプラグのくすぶりを生じる可能性がある。

【0060】

ここで、密度とは、J I S K 2249「原油及び石油製品の密度試験方法並びに密度・質量・容量換算表」により測定される密度を意味する。

【0061】

本発明のガソリン組成物は、四エチル鉛などのアルキル鉛化合物を実質的に含有しないガソリンであり、たとえ極微量の鉛化合物を含有する場合でも、その含有量は J I S K 2255「ガソリン中の鉛分試験方法」の適用区分下限値以下である。

【0062】

本発明のガソリン組成物において、オクタン価についてはなんら制限はないが、よりアンチノッキング性を高めるため、リサーチ法オクタン価 (RON) が 89 以上、好ましくは 90 以上、より好ましくは 90.5 以上、最も好ましくは 91 以上であることが望ましい。また、より高速走行中のアンチノック性を高めるために、モーター法オクタン価 (MON) が 80 以上、好ましくは 80.5 以上、最も好ましくは 81 以上であることが望ましい。

【0063】

ここで、リサーチ法オクタン価およびモーター法オクタン価とは、それぞれ、J I S K 2280「オクタン価及びセタン価試験方法」により測定されるリサーチ法オクタン価およびモーター法オクタン価を意味する。

【0064】

本発明のガソリン組成物の飽和分、オレフィン分および芳香族分の各含有量にはなんら制限はないが、

飽和分 (V (P)) : 50~100 容量%

オレフィン分 (V (O)) : 0~15 容量%

芳香族分 (V (A r)) : 0~35 容量%

であることが望ましい。

【0065】

V (P) は、インジェクタ内でのガソリンのコーキング防止、およびプラグのくすぶりを低減させる、排出ガスのオゾン生成能を低く抑える、排出ガス中のベ

ンゼン濃度を低減させる、すすを発生させないなどの観点から、50～100容量%、好ましくは60～100容量%、より好ましくは70～100容量%であることが望ましい。

【0066】

また、V(O)は、インジェクタ内でのガソリンのコーキング防止の観点から、0～15容量%、好ましくは0～10容量%、より好ましくは0～7容量%、最も好ましくは0～5容量%であることが望ましい。

【0067】

さらに、V(Ar)は、プラグのくすぶりを低減させる、排出ガスのオゾン生成能を低く抑える、排出ガス中のベンゼン濃度を低減させる、すすを発生させないなどの観点から、0～35容量%、好ましくは0～30容量%、より好ましくは0～25容量%、最も好ましくは0～20容量%であることが望ましい。

【0068】

上記のV(P)、V(O)およびV(Ar)は、全てJIS K 2536「石油製品－炭化水素タイプ試験方法」の蛍光指示薬吸着法により測定される値である。

【0069】

また、本発明のガソリン組成物の各成分の含有量にはなんら制限はないが、以下のような条件を満たすことが望ましい。

【0070】

- (1) V(Bz) : 0～1容量%
- (2) V(Tol) : 0～30容量%
- (3) V(C_{8A}) : 0～20容量%
- (4) V(C_{9A}) : 0～5容量%
- (5) V(C_{10+A}) : 0～3容量%
- (6) V(PA) = 0

または

V(PA) ≠ 0の際に V(MA) / V(PA) : 1以上

- (7) V(C₄) : 0～10容量%

- (8) $V(C_5)$: 10~35 容量%
- (9) $V(C_6)$: 10~30 容量%
- (10) $V(C_{7+p})$: 10~50 容量%
- (11) $V(C_{9+})$: 0~10 容量%

【0071】

上記の $V(Bz)$ は、ガソリン組成物全量基準のベンゼン含有量を示し、その値が 0~1 容量%、好ましくは 0~0.5 容量%であることが望ましい。ベンゼンの含有量を 0~1 容量%とすることによって、排出ガス中のベンゼン濃度を低く抑えることができる。

【0072】

上記の $V(Tol)$ および $V(C_{8A})$ は、それぞれガソリン組成物全量基準のトルエン含有量および炭素数 8 の芳香族炭化水素化合物含有量を示し、 $V(Tol)$ が 0~30 容量%、好ましくは 0~20 容量%、 $V(C_{8A})$ が 0~20 容量%、好ましくは 0~15 容量%にあることが望ましい。なお、炭素数 8 の芳香族炭化水素化合物には、エチルベンゼン、キシレン（全ての置換異性体を含む）等が含まれる。

【0073】

上記の $V(C_{9A})$ は、ガソリン組成物全量基準の炭素数 9 の芳香族炭化水素化合物含有量を示し、排出ガスのオゾン生成能を低く抑えるために、その値は 0~5 容量%、好ましくは 0~3 容量%に抑えられることが望ましい。炭素数 9 の芳香族炭化水素には、*n*-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン（クメン）、エチルメチルベンゼン（全ての置換異性体を含む）、トリメチルベンゼン（全ての置換異性体を含む）等が包含される。

【0074】

上記の $V(C_{10+A})$ は、ガソリン組成物全量基準の炭素数 10 以上の芳香族炭化水素化合物含有量を示し排出ガスのオゾン生成能を低く抑えるために、その量が 0~3 容量%、好ましくは 0~1 容量%、より好ましくは 0 容量%に抑えられることが望ましい。炭素数 10 以上の芳香族炭化水素化合物には、ジエチルベンゼン（全ての置換異性体を含む）、ジメチルエチルベンゼン（全ての置換異性

体を含む)、テトラメチルベンゼン(全ての置換異性体を含む)、*n*-ブチルメチルベンゼン(全ての置換異性体を含む)等が包含される。

【0075】

上記のV(MA)およびV(PA)は、それぞれガソリン組成物全量を基準としたモノアルキル置換芳香族炭化水素化合物含有量(容量%)および2つ以上のアルキル基で置換された芳香族炭化水素化合物含有量(容量%)を示すが、本発明にあってはV(PA)が0であるか、またはV(PA)が0でない場合は、前者の含有量と後者の含有量の比、 $V(MA)/V(PA)$ が1以上、好ましくは1.5以上、より好ましくは2以上に維持されることが望ましい。

【0076】

なお、上記したV(Bz)、V(Tol)、V(C_{8A})、V(C_{9A})、V(C_{10+A})、V(MA)およびV(PA)は、いずれもJIS K 2536「石油製品-炭化水素タイプ試験方法」のガスクロマトグラフ法で定量して得られる値である。

【0077】

上記のV(C₄)は、ガソリン組成物全量を基準とした炭素数4の炭化水素化合物含有量を示す。エバポエミッションの量をより低く抑えられる点から、V(C₄)が0~10容量%、好ましくは0~5容量%、より好ましくは0~3容量%であることが望ましい。炭素数4の炭化水素化合物としては、*n*-ブタン、2-メチルブタン(イソブタン)、1-ブテン、2-ブテン、2-メチルプロペン等がある。

【0078】

上記のV(C₅)は、ガソリン組成物全量を基準とした炭素数5の脂肪族炭化水素化合物含有量を示し、その下限値が10容量%、好ましくは15容量%、上限値が35容量%、好ましくは30容量%の範囲にあることが望ましい。炭素数5の脂肪族炭化水素化合物の含有量を10容量%以上にするこゝで、常温運転性により優れたガソリン組成物が得られる。また、これを35容量%以下にするこゝで高温運転性により優れたガソリン組成物が得られる。そして、インジェクタ内でのガソリンのコーキング防止の観点から、炭素数5の脂肪族炭化水素化合物

の中の不飽和炭化水素化合物の含有量 ($V(C_{5o})$) (容量%) が 0 であるか、あるいは炭素数 5 の脂肪族炭化水素化合物の中の飽和炭化水素化合物の含有量 ($V(C_{5p})$) (容量%) と $V(C_{5o})$ との比、すなわち、 $V(C_{5p})/V(C_{5o})$ が 1 以上、好ましくは 1.5 以上、より好ましくは 2 以上、最も好ましくは 3 以上であることがさらに望ましい。炭素数 5 の飽和脂肪族炭化水素化合物には、*n*-ペンタン、2-メチルブタン (イソペンタン)、2, 2-ジメチルプロパン (ネオペンタン) 等が包含され、同じく不飽和脂肪族炭化水素化合物には、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、3-メチル-1-ブテン等が包含される。

【0079】

上記の $V(C_6)$ は、ガソリン組成物全量を基準とした炭素数 6 の脂肪族炭化水素化合物の含有量を示し、その下限値が 10 容量%、好ましくは 15 容量%、上限値が 30 容量%、好ましくは 25 容量% の範囲にあることが望ましい。炭素数 6 の脂肪族炭化水素化合物の含有量を 10 容量% 以上にすることで、常温運転性により優れたガソリン組成物が得られる。また、これを 30 容量% 以下にすることで高温運転性により優れたガソリン組成物が得られる。そして、インジェクタ内でのガソリンのコーキング防止の観点から、炭素数 6 の脂肪族炭化水素化合物の中の飽和炭化水素化合物の含有量 ($V(C_{6o})$) (容量%) が 0 であるか、或いは炭素数 6 の脂肪族炭化水素化合物の中の飽和炭化水素化合物の含有量 ($V(C_{6p})$) (容量%) と $V(C_{6o})$ との比、すなわち、 $V(C_{6p})/V(C_{6o})$ は 2 以上、好ましくは 3 以上、より好ましくは 5 以上、最も好ましくは 10 以上であることがさらに望ましい。炭素数 6 の飽和脂肪族炭化水素化合物としては、*n*-ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン等があり、同じく不飽和脂肪族炭化水素化合物としては、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、3-メチル-2-ペンテン、4-メチル-2-ペンテン、2, 3-ジメチル-1-ブテン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、2, 3-ジメチル-2-ブテン等がある。

【0080】

上記の $V(C_{7+p})$ は、ガソリン組成物全量を基準とした炭素数 7 以上の飽和脂肪族炭化水素化合物の含有量を示し、その下限値が 10 容量%、好ましくは 20 容量%、上限値が 50 容量%、好ましくは 45 容量%の範囲にあることが望ましい。炭素数 7 以上の飽和脂肪族炭化水素化合物の含有量を 10 容量%以上にするこで、常温運転性により優れたガソリン組成物が得られ、これを 50 容量%以下にすることで高温運転性により優れたガソリン組成物が得られる。炭素数 7 以上の飽和脂肪族炭化水素化合物としては、 n -ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、3-エチルペンタン、2,2,3-トリメチルブタン等ある。

【0081】

上記 $V(C_{9+})$ は、ガソリン組成物全量を基準とした炭素数 9 以上の炭化水素化合物の含有量を示し、低温および常温運転性の点から、またエンジンオイルのガソリン希釈を低減させ、排出ガスの増加、エンジンオイルの劣化およびスラッジ発生を防止できることなどから、この値が 0~10 容量%、好ましくは 0~5 容量%、より好ましくは 0 容量%であることが望ましい。

【0082】

なお、上記した $V(C_4)$ 、 $V(C_5)$ 、 $V(C_{5p})$ 、 $V(C_{5o})$ 、 $V(C_6)$ 、 $V(C_{6p})$ 、 $V(C_{6o})$ 、 $V(C_{7+p})$ および $V(C_{9+})$ は、以下に示すガスクロマトグラフィー法により定量される値である。すなわち、カラムにはメチルシリコンのキャピラリーカラム、キャリアガスにはヘリウムまたは窒素を、検出器には水素イオン化検出器 (FID) を用い、カラム長 25~50 m、キャリアガス流量 0.5~1.5 ml/min、分割比 1:50~1:250、注入口温度 150~250℃、初期カラム温度 -10~10℃、終期カラム温度 150~250℃、検出器温 150~250℃の条件で測定した値である。

【0083】

本発明のガソリン組成物において、含酸素化合物の含有量はなんら制限はないが、ガソリン組成物全量基準で酸素元素換算で 0~2.7 質量%、好ましくは 0

～2.0質量%であることが望ましい。2.7質量%を越える場合は、ガソリン組成物の燃費が悪化し、また排出ガス中の NO_x が増加する可能性がある。

【0084】

ここで含酸素化合物とは、炭素数2～4のアルコール類、炭素数4～8のエーテル類などを指す。本発明に係るガソリン組成物に配合可能な含酸素化合物としては、エタノール、メチルターシャリーブチルエーテル(MTBE)、エチルターシャリーブチルエーテル、ターシャリーアミルメチルエーテル(TAME)、ターシャリーアミルエチルエーテルなどがあり、なかでもMTBE、TAMEが好ましく、最も好ましくはMTBEである。なお、メタノールは排出ガス中のアルデヒド濃度が高くなる可能性があり、腐食性もあるので好ましくない。

【0085】

本発明のガソリン組成物は、硫黄分含有量になんら制限はないが、ガソリン組成物全量基準で、50ppm以下、好ましくは30ppm以下、より好ましくは20ppm以下、最も好ましくは10ppm以下であることが望ましい。硫黄分含有量が50ppmを越える場合、排出ガス処理触媒の性能に悪影響を及ぼし、排出ガス中の NO_x 、CO、HCの濃度が高くなる可能性があり、またベンゼンの排出量も増加する可能性がある。

【0086】

ここで、硫黄分とは、JIS K 2541「原油及び石油製品—硫黄分試験方法」により測定される硫黄分を意味している。

【0087】

本発明のガソリン組成物は、JIS K 2261「石油製品—自動車ガソリン及び航空燃料油—実在ガム試験方法—噴射蒸発法」により測定した未洗実在ガムが、20mg/100ml以下であって、洗浄実在ガムが3mg/100ml以下、好ましくは1mg/100ml以下であることが望ましい。未洗実在ガムおよび洗浄実在ガムが上記の値を超えた場合は、燃料導入系統において析出物が生成したり、吸入弁が膠着する心配がある。

【0088】

本発明のガソリン組成物の、JIS K 2279「原油及び石油製品—発熱

量試験方法及び計算による推定方法」により測定した総発熱量は、40000 J/g以上、好ましくは45000 J/g以上であることが望ましい。

【0089】

本発明のガソリン組成物の、JIS K 2287「ガソリン酸化安定度試験方法（誘導期間法）」によって測定した酸化安定度は、480分以上、好ましくは1440分以上であることが望ましい。酸化安定度が480分に満たない場合は、貯蔵中にガムが生成する可能性がある。

【0090】

本発明のガソリン組成物は、銅板腐食（50℃、3h）が1、好ましくは1aであることが望ましい。銅板腐食が1を越える場合は、燃料系統の導管が腐食する可能性がある。ここで、銅板腐食とは、JIS K 2513「石油製品—銅板腐食試験方法」（試験温度50℃、試験時間3時間）に準拠して測定されるものである。

【0091】

さらに、本発明のガソリン組成物は、灯油混入量が0～4容量%であることが望ましい。ここで、灯油混入量とはガソリン組成物全量基準での炭素数13～14の炭化水素含有量（容量%）を表し、この量は以下に示すガスクロマトグラフィー法により定量して得られるものである。すなわち、カラムにはメチルシリコンのキャピラリーカラム、キャリアガスにはヘリウムまたは窒素を、検出器には水素イオン化検出器（FID）を用い、カラム長25～50m、キャリアガス流量0.5～1.5ml/min、分割比1：50～1：250、注入口温度150～250℃、初期カラム温度-10～10℃、終期カラム温度150～250℃、検出器温150～250℃の条件で測定した値である。

【0092】

【実施例】

以下に本発明の実施例を説明するが、これら実施例は本発明を限定するものではない。

【0093】

まず、実施例・比較例で用いるベースガソリンを、接触改質ガソリン60容量

部、接触分解ガソリン 30 容量部、アルキレート 10 容量部を混合して調製した。得られたベースガソリンの性状を下記に示す。

【0094】

<基材ガソリン性状>

リード蒸気圧：0.65 kgf/cm²

比重：0.727

沸点範囲：30～190℃

オクタン価：98.1

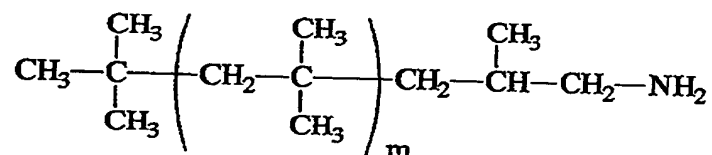
【0095】

この基材ガソリンに、下記のポリブテニルアミン系化合物を表 1 に示す量配合し、本発明に係るガソリン組成物を調製した。また、ポリブテニルアミン系化合物を配合しないベースガソリンを比較例として用いた。

【0096】

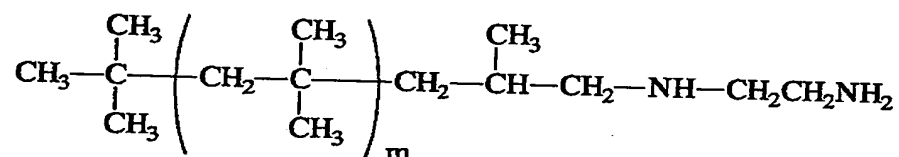
化合物 1：下記式で表される数平均分子量 1050 の化合物

【化 13】



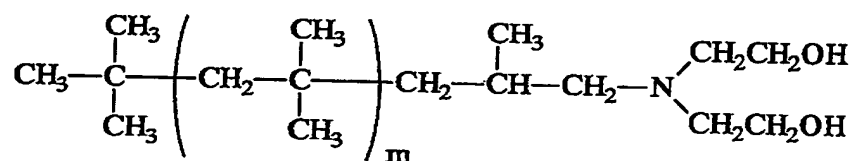
化合物 2：下記式で表される数平均分子量 1050 の化合物

【化 14】



化合物 3：下記式で表される数平均分子量 1050 の化合物

【化 15】



【0097】

これらの各ガソリン組成物に対して以下に示すエンジン評価試験を行った。その結果を表1に示した。

【0098】

<エンジン評価試験>

排気量 1.8 L の筒内直接噴射式ガソリンエンジンを装備した乗用車を使用し、10.15 モードを 400 時間繰り返した後、10.15 モードに準拠して排出ガスを採取し、THC (Total HydroCarbon) 排出量を測定した。さらに 40 km/h 定速走行を行い、Bosch 式スモークメーターで 5 倍量採取してスモーク量を測定し、その後エンジンを分解して燃焼室内デポジットの量を測定し、基材ガソリンのみを用いた場合の THC 量、スモーク量および燃焼室内デポジット量との差を求めた。

【0099】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例	
組成 質量 %	基材ガソリン	[99.98]	[99.98]	[99.98]	[100]	
	ポリブテニルアミン系 化合物	1 [0.02]	2 [0.02]	3 [0.02]	—	
エンジン試験結果	デポジット量 (mg)	キャビティ内	158	197	202	504
		キャビティ外	583	604	615	836
		シリンダーヘッド	854	886	870	1282
	THC 量 (g / km)		0.12	0.13	0.13	0.18
	スモーク (%)		4.8	5.1	5.2	10.4

【0100】

表 1 のエンジン評価試験結果から明らかなように、本発明に係る実施例 1～3 のガソリン組成物は、筒内直接噴射方式ガソリンエンジンにおいて、いずれも燃焼室内デポジットを低減することができる。特に成層燃焼時に燃料が直接当たるキャビティ内のデポジット量の低減率が大きく、デポジットへの燃料の吸着等が原因で起こる制御の乱れによると考えられる THC 量やスモーク量の増加を抑制することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 筒内直接噴射式ガソリンエンジンの燃焼室内の清浄性に優れたガソリン組成物の提供。

【構成】 ポリブテニルアミン系化合物を含有する筒内直接噴射式ガソリンエンジン用ガソリン組成物。

【選択図】 なし

【書類名】	職権訂正データ
【訂正書類】	特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	
【識別番号】	000004444
【住所又は居所】	東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号
【氏名又は名称】	日本石油株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100103285
【住所又は居所】	東京都港区西新橋一丁目 3 番 1 2 号 日本石油株式 会社 開発部
【氏名又は名称】	森田 順之

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004444]

1. 変更年月日 1990年 8月 17日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区西新橋1丁目3番12号
氏 名 日本石油株式会社
2. 変更年月日 1999年 4月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区西新橋1丁目3番12号
氏 名 日石三菱株式会社
3. 変更年月日 1999年 4月 2日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区西新橋1丁目3番12号
氏 名 日石三菱株式会社